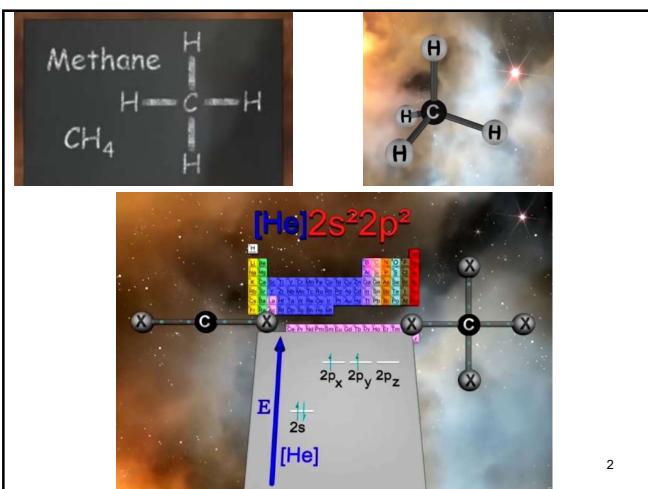
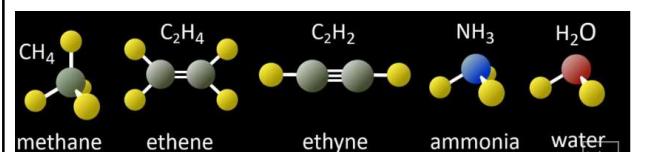


## ORBITALI IBRIDI

➤ L'ibridizzazione non è un fenomeno fisico ma una combinazione matematica tra le funzioni d'onda che descrivono gli orbitali. Si tratta di uno dei "metodi migliori attualmente disponibili" per rendere conto della direzionalità dei legami chimici e quindi della struttura delle molecole.



## Il legame nelle molecole poliatomiche

Per la molecola H<sub>2</sub> abbiamo costruito gli orbitali molecolari (MO) facendo la combinazione lineare degli orbitali atomici (AO) degli atomi che formano la molecola. In particolare, per la molecola H<sub>2</sub> abbiamo preso in considerazione un orbitale 1s per ciascun atomo.

Per costruire gli orbitali molecolari in una molecola biatomica eteronucleare, occorre migliorare la funzione di prova considerando orbitali ibridi, ottenuti dal miscelamento di due o più orbitali atomici dello stesso atomo.



## **Gli orbitali degli atomi polielettronici:**

- sono **qualitativamente** simili a quelli dell'atomo di idrogeno
  - Valgono gli stessi numeri quantici  $n$ ,  $l$  e  $m_l$

## **Livelli energetici negli atomi polielettronici:**

- non dipendono solo dal numero quantico principale  $n$ , ma anche da quello secondario /
  - a parità di  $n$ , l'energia dei diversi orbitali varia nell'ordine: s < p < d < f ...
  - il valore dell'energia dei livelli successivi varia al variare del numero atomico Z

4

## Tavola periodica degli elementi

Nota: in corsivo sono indicati i non-metalli. Gli elementi 113 e 117 sono ipotetici.

5

Alcalini

### **Shell atomi alcalini**

Shell	K	L	M	N	O	P
Li	1s <sup>2</sup> [He]	2s				
Na	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> [Ne]	3s			
K	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> [Ar]	4s		
Rb	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> [Kr]	5s	
Cs	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> [Te]	6s

6

Già nel caso semplice della molecola di LiH, adoperando semplicemente il metodo MO-LCAO arriviamo a risultati molto approssimati.

### L'atomo di litio (Li) ha numero atomico Z = 3

la configurazione elettronica di Li:  $1s^2 2s^1$

La molecola LiH contiene quattro elettroni. Seguendo lo schema LCAO già usato per  $H_2$ : per il legame si considerano solo i due elettroni esterni (uno del Li, uno dell'H), in quanto i due elettroni nell'AO  $1s$  interno del litio non intervengono nel legame.

Con la base minima di due AO si otterranno due MO:

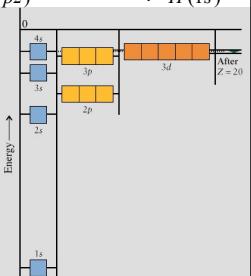
$$\psi = C_A \psi_{Li(2s)} + C_B \psi_{H(1s)}$$

7

Dato che le energie degli AO  $2s$  e  $2p$  del Li sono abbastanza vicine, contribuisce all'MO anche l'orbitale  $2p_z$  (Li) (considerando l'asse z come asse internucleare). Svolgendo i calcoli si ricava per l'orbitale molecolare di legame:

$$\psi = 0.323\psi_{Li(2s)} + 0.231\psi_{Li(2p_z)} + 0.685\psi_{H(1s)}$$

I primi due termini della somma sono orbitali atomici di Li. Il terzo è un orbitale atomico  $1s$  di H.



8

Somiglianze e differenze fra H e Li
-H e Li hanno una configurazione elettronica simile per l'elettrone di valenza: 1 elettrone in un orbitale s
- entrambi si legano bene all'ossidrile OH (LiOH ha importanti applicazioni, ad es. nelle pile alcaline)
però:
- l'elettrone di valenza del Li ha minore energia di legame
- ha un livello eccitato $2p$ con energia poco diversa e molti stati disponibili (6) <b>ciò fa sì che:</b>
- il Li sia un solido metallico ("lithium" perché si trova nelle rocce), mentre l'idrogeno è un gas
- si trova facilmente in uno stato eccitato anche a temperatura ambiente

Litio: Z=3 atomo "alcalino" 2 e' sull'orbitale 1s; 1 e' fuori della shell chiusa del [He];
$\begin{array}{c} 2p_+ \\ \downarrow \\ 2s \\ \text{configurazione elettronica del Li nello stato fondamentale} \\ \cdots \\ \downarrow \quad \uparrow \\ 1s \end{array}$
$\begin{array}{c} 2s \\ \downarrow \\ 2p_+ \quad 2p_o \quad 2p_ \\ \text{configurazione elettronica dell'idrogeno nello stato fondamentale} \\ \downarrow \\ 1s \end{array}$

9

### orbitali ibridi

Con la molecola H<sub>2</sub>, ci siamo abituati a pensare al legame come dovuto alla sovrapposizione di due orbitali atomici, uno per ciascun atomo.

Immaginiamo allora che, prima che avvenga il legame, si abbia una combinazione lineare dei due AO dell'atomo di Li. Gli AO che si ottengono in questo modo si chiamano *orbitali ibridi*:

da due AO si ottengono 2 orbitali ibridi. Uno di questi sarà:

$$\psi_{Li-ibrido} = 0.813\psi_{Li(2s)} + 0.582\psi_{Li(2p_z)}$$

L'orbitale molecolare di legame si può esprimere come:

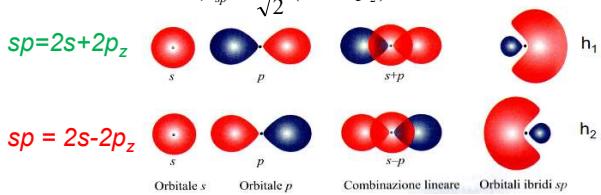
$$\psi_{legame} = 0.397\psi_{Li-ibrido} + 0.685\psi_{H(1s)}$$

quindi possiamo considerare il MO come generato dalla sovrapposizione di un orbitale 1s di H e di un orbitale *ibrido su Li*.

Gli orbitali ibridi che abbiamo ottenuto per Li sono costituiti dalla combinazione di un orbitale 2s e da un orbitale 2p e per questo motivo vengono chiamati orbitali *ibridi sp*. 10

I due orbitali ibridi *sp* sono equivalenti e formano un angolo di 180° tra loro. Gli orbitali ibridi *sp* normalizzati sono dati da:

$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s \pm 2p_z)$$



L'orbitale  $sp = 2s + 2p_z$  concentra la densità elettronica lungo la direzione +z; viceversa l'orbitale  $sp = 2s - 2p_z$  concentra la densità elettronica lungo la direzione -z;

Gli orbitali  $p_x$  e  $p_y$  (non rappresentati in figura) rimangono inalterati quando c'è ibridazione *sp*. Gli orbitali ibridi, come gli orbitali atomici da cui derivano, costituiscono un insieme di funzioni ortonormali. 11

### Tavola periodica degli elementi

Il boro (B) ha numero atomico Z = 5; appartiene al gruppo III A ed è un non metallo.

Gruppo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Periodo	IA	IIA	IIIB	IVB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA	IVIA	VIA	VIIA	VIIIA					
1	"																		
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	97 Fr	98 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uup	113 Uuq	114 Uup	115 Uuh	116 Uus	117 Uuo	118 Uuo
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

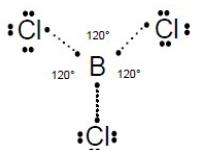
### Alcalini

Nota: in corsivo sono indicati i non-metalli. Gli elementi 113 e 117 sono ipotetici.

L'ibridazione si può estendere a molecole più complesse

**La configurazione elettronica del boro è  $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ .**

La configurazione elettronica  $2s^2\ 2p^1$  non giustifica la formazione dei tre legami equivalenti del boro verso tre atomi



13

**BH<sub>3</sub>** La configurazione elettronica di B è:  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Quindi per costruire orbitali ibridi appropriati dobbiamo considerare tre orbitali dell'atomo di B, in particolare l'orbitale  $2s$  e due orbitali  $2p$ . Si ottengono tre orbitali  $sp^2$  equivalenti tra loro, che formano angoli di  $120^\circ$  e rendono conto della geometria della molecola.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} 2 p_z$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_x$$

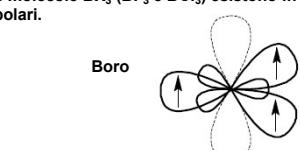
$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_x$$

Non è rappresentato l'orbitale  $2p_y$  di B

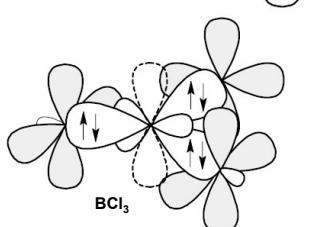
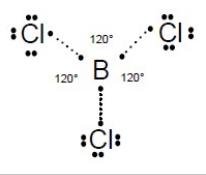
Ognuno dei tre orbitali di legame B-H è formato dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido  $sp^2$  di B con un orbitale  $1s$  di H. L'orbitale  $2p_y$  non partecipa all'ibridazione. Si noti che la somma dei quadrati dei coefficienti di ogni singolo orbitale atomico è sempre 1.

14

Le molecole  $BX_3$  ( $BF_3$  e  $BCl_3$ ) esistono in natura e sono molecole asimmetriche e apolari.



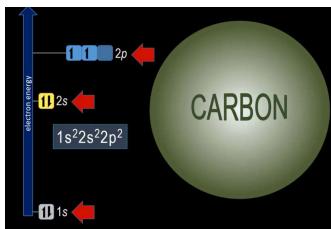
**Cloro**  
Esterna:  $3s^2\ 3p^5$



Ogni orbitale  $sp^2$  interagisce con 1 orbitale  $3p^1$  dell'alogenuro

15

**Hybrid Orbitals: how they affect the observed geometry around C atom.**



16

---

---

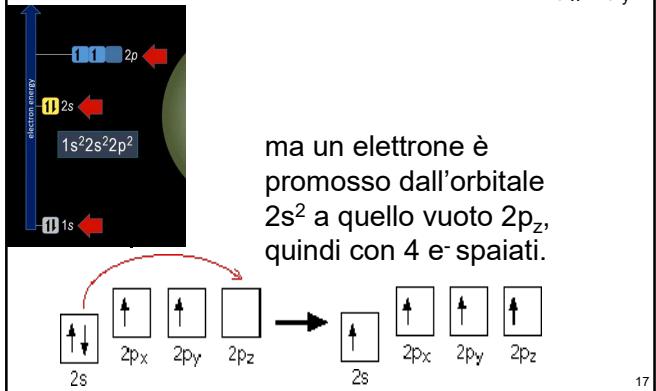
---

---

---

---

Il carbonio è tetravalente: per spiegare la sua capacità di formare 4 legami si considera che la configurazione dello stato fondamentale di C non sia  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$



17

---

---

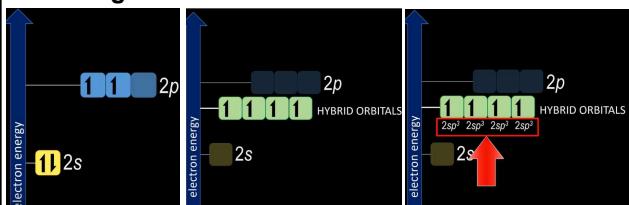
---

---

---

---

➤ L'ibridizzazione degli orbitali atomici riguarda i singoli atomi che devono formare un legame chimico con un altro atomo, e non atomi in forma non legata.



➤ Gli orbitali atomici per formare orbitali ibridi devono essere energeticamente simili fra loro: l'ibridizzazione interessa solo gli orbitali dello stesso livello energetico, ovvero con lo stesso numero quantico principale.

---

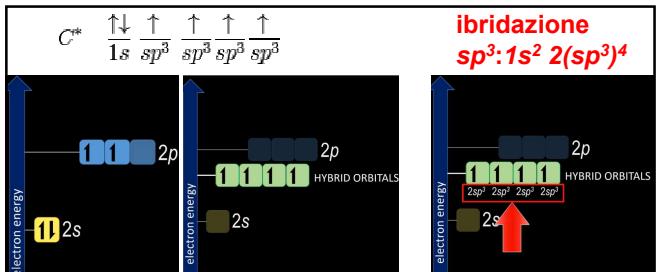
---

---

---

---

---



- Gli orbitali atomici ibridi sono
    - i) fra loro identici per energia (degeneri), **intermedia** a quella degli orbitali atomici che si sono combinati
    - ii) fra loro identici per forma, e maggiormente direzionali rispetto agli orbitali di partenza

19

- Per formare il legame, gli orbitali atomici di un atomo sono sostituiti da un numero di orbitali “ibridi” numericamente uguale a quello degli orbitali che si sono combinati nell’ibridizzazione.
  - Gli orbitali ibridi sono disposti fra loro nello spazio tridimensionale secondo un criterio di ottimizzazione della loro divergenza angolare
  - Gli orbitali ibridi possono essere occupati da doppietti elettronici invece di partecipare attivamente ai legami molecolari.

20

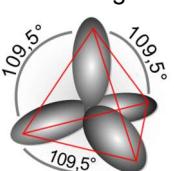
Le specifiche combinazioni lineari che danno origine a quattro orbitali ibridi equivalenti sono:

$$\psi_1 = (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_2 = (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_3 = (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\Psi_4 = (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$



A causa dell'interferenza (costruttiva o distruttiva) nelle diverse regioni positive e negative degli orbitali componenti, ciascun orbitale ibrido risulta costituito da un grande lobo che punta verso il vertice di un tetraedro regolare. L'angolo tra gli orbitali ibridi è di 109,47°.

Se avessimo usato gli orbitali 2s and 2p per i legami del CH<sub>4</sub>, avremmo ottenuto legami con angoli di 90°.

**CN<sub>4</sub>** avremmo ottenuto legami con angoli di 90°.  
solo con la teoria degli orbitali ibridi si riesce a giustificare la  
geometria delle molecole (tetraedrica, etc.)

21

Supponiamo che ciascun ibrido possa essere scritto in maniera generica:

$$\psi_1 = as + b_x p_x + b_y p_y + b_z p_z$$

L'ibrido  $h_1$  (diretto verso il vertice di un cubo) deve avere uguali i contributi da tutti e tre gli orbitali  $p$ , quindi i coefficienti di  $p$  sono tutti  $b$ :

$$\psi_1 = as + b(p_x + p_y + p_z)$$

gli altri tre ibridi hanno la stessa composizione ma differente direzione nello spazio, quindi segni diversi

$$\psi_2 = as + b(-p_x - p_y + p_z) \text{ ecc}$$

La condizione di ortogonalità tra  $\psi_1$  e  $\psi_2$

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = \int [as + b(p_x + p_y + p_z)] [as + b(-p_x - p_y + p_z)] d\tau \\ = a^2 \int s^2 d\tau - b^2 \int p_x^2 d\tau - b^2 \int p_y^2 d\tau + b^2 \int p_z^2 d\tau - ab \int sp_x d\tau - \dots - b^2 \int p_x p_y d\tau \\ + \dots = a^2 - b^2 - b^2 + b^2 = a^2 - b^2 = 0$$

22

Concludiamo che una soluzione è  $a=b$  (la soluzione alternativa sarebbe  $a=-b$  e corrisponde allo scegliere fasi assolute diverse per gli orbitali  $p$ ) e quindi gli orbitali ibridi sono quelli indicati

$$\psi_1 = as + b(p_x + p_y + p_z)$$

$$\psi_2 = as + b(-p_x - p_y + p_z)$$

Sono effettivamente

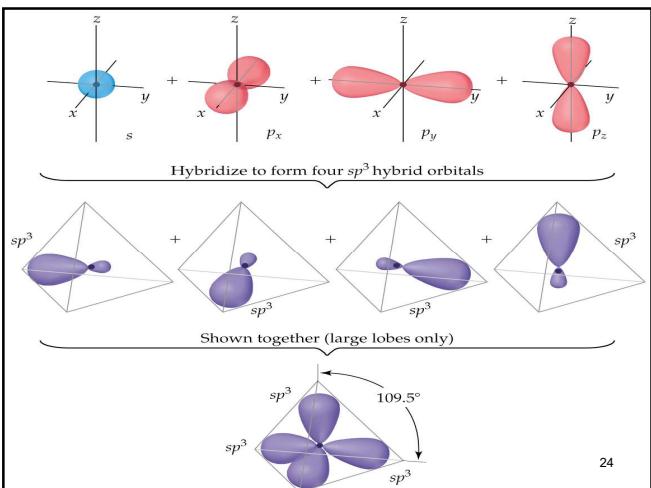
$$\psi_1 = (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_2 = (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_3 = (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\psi_4 = (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

23

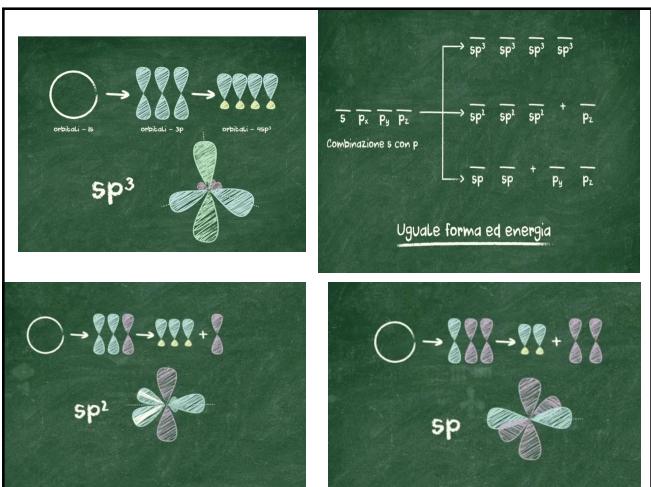


24

Quindi il metano CH<sub>4</sub> contiene effettivamente 4 legami CH equivalenti. Ciascun orbitale ibrido contiene 1 e<sup>-</sup> spaiato che puo' appaiarsi con l'elettrone H1s generando un legame  $\sigma$  orientato secondo un tetraedro.

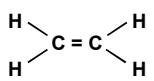
**La caratteristica importante degli orbitali ibridi è la loro direzionalità:** la loro ampiezza risulta accresciuta nella regione internucleare. Ciò è il risultato dell'interferenza costruttiva tra l'orbitale s ed i lobi positivi degli orbitali p. Di conseguenza **la forza del legame è maggiore di quella di un legame formato da un semplice orbitale s o p.**

25

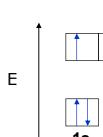


## Doppi legami: Orbitali ibridi sp<sup>2</sup>

Etilene C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



All of the atoms of ethylene lie in a single plane. Bond angles are 120°.



One 2p orbital remains unhybridized.

orbital energy diagram for C

27

In questo caso formiamo gli orbitali ibridi  $sp^2$  mediante la sovrapposizione di un orbitale s e due p.

$$\psi_1 = s + 2^{1/2} p_z$$

$$\psi_2 = s + (3/2)^{1/2} p_x - (1/2)^{1/2} p_z$$

$$\psi_3 = s - (3/2)^{1/2} p_x - (1/2)^{1/2} p_z$$

Giaccono nel piano e puntano verso i vertici di un triangolo equilatero a  $120^\circ$  uno dall'altro.  
Il terzo orbitale 2p ( $p_y$ ) non è compreso nell'ibridazione ed il suo asse è perpendicolare al piano nel quale giacciono gli orbitali ibridi  $sp^2$

28

---

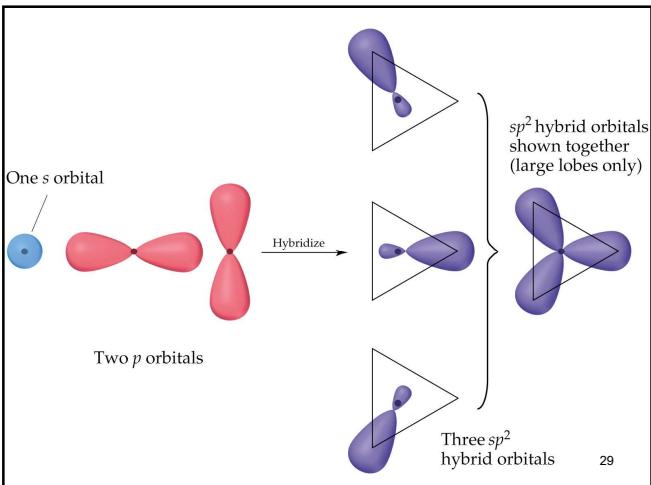
---

---

---

---

---



29

---

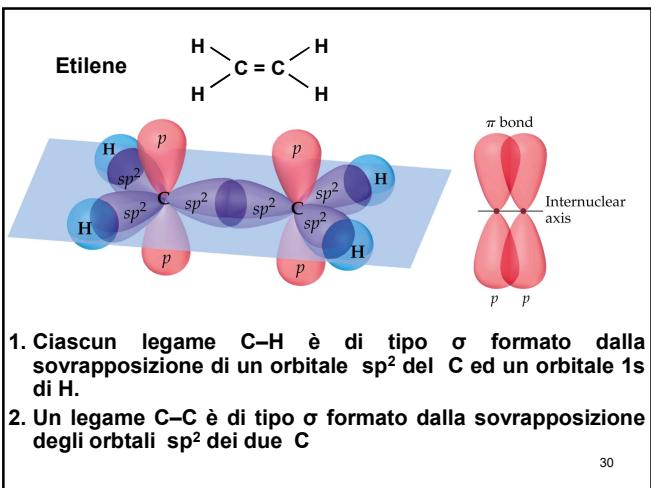
---

---

---

---

---



30

---

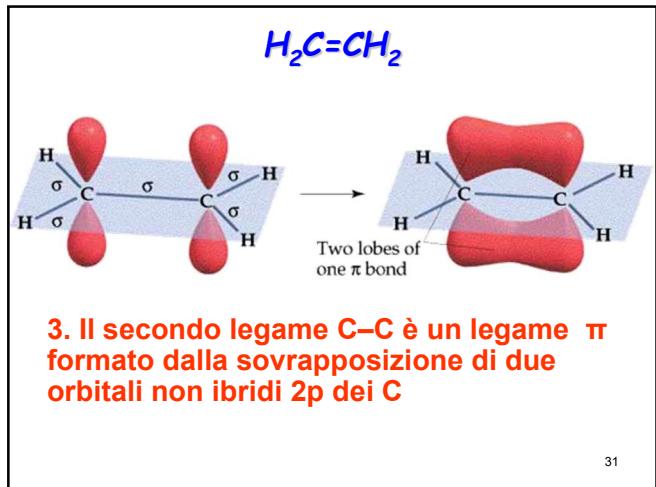
---

---

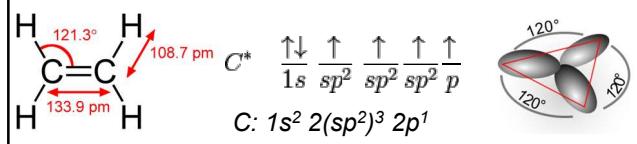
---

---

---

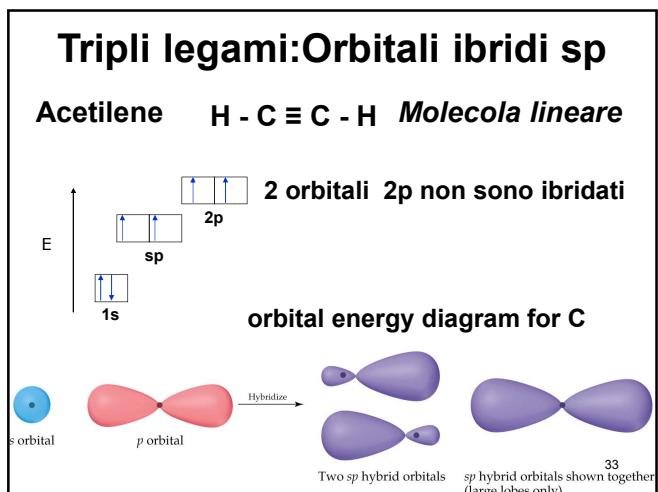


La struttura della molecola di etilene puo' essere spiegata con l'ibridazione  $sp^2$ : gli angoli HCC e HCH sono  $\approx 120^\circ$



I 3 orbitali di carbonio ibridati  $sp^2$  formano un legame  $\sigma$  tra loro o con i due orbitali H1s, formando lo scheletro  $\sigma$  costituito dai legami C-H e C-C a  $120^\circ$  uno rispetto all'altro.

I due orbitali p, perpendicolari all'asse molecolare, si sovrappongono per formare il legame  $\pi$



$$\psi_1 = s + p_z$$

$$\psi_2 = s - p_z$$

In questo caso formiamo gli orbitali ibridi **sp** mediante la sovrapposizione di un orbitale s ed un p.

Questi due orbitali ibridi si orientano secondo l'asse internucleare e gli elettroni che li occupano si appaiano o con un elettrone del corrispondente orbitale ibrido del C o con un elettrone di H1s

34

---



---



---



---



---



---

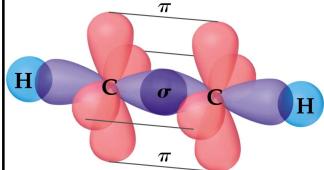


---



---

## Triplo legame H - C ≡ C - H



Ibridazione sp mescolando un orbitale s e un orbitale p. Si ottengono due orbitali ibridi sp equivalenti, posti su di una retta. I due orbitali non coinvolti, py e px, conservano le caratteristiche dell'atomo separato.

1. Ciascun legame C-H è di tipo  $\sigma$  formato dalla sovrapposizione di un orbitale sp del C ed un orbitale 1s di H.
2. Un legame C-C è di tipo  $\sigma$  formato dalla sovrapposizione degli orbitali sp dei due C
3. Gli altri due legami C-C sono di tipo  $\pi$  formati dalla sovrapposizione degli orbitali non ibridati 2p dei C

---



---



---



---



---



---

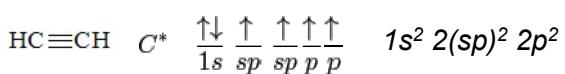


---

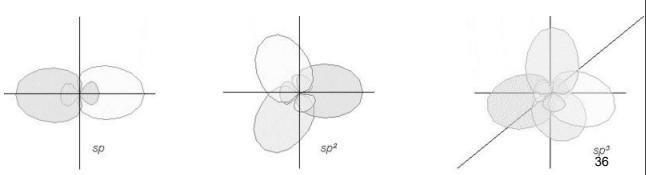


---

La struttura della molecola di acetilene puo' essere spiegata con l'ibridazione sp ( $180^\circ$ ):



In questo caso i due orbitali p, non ibridati, formano i 2 legami  $\pi$ , perpendicolari tra loro ed all'asse molecolare.




---



---



---



---



---



---



---



---

## Summary

# of electron domains	geometry	bond angle	hybrid orbitals	# of unhybridized 2p orbitals
2	linear	180°	sp	2
3	trigonal planar	120°	sp <sup>2</sup>	1
4	tetrahedral	109.5°	sp <sup>3</sup>	0

37

---



---



---



---

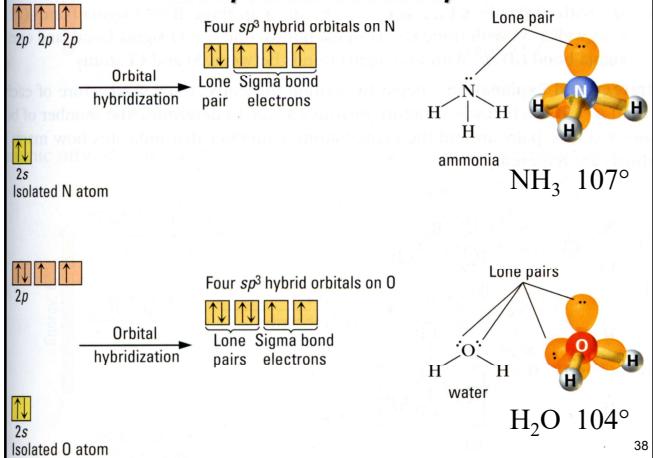


---



---

### Esempi di ibridazione sp<sup>3</sup>



38

---



---



---



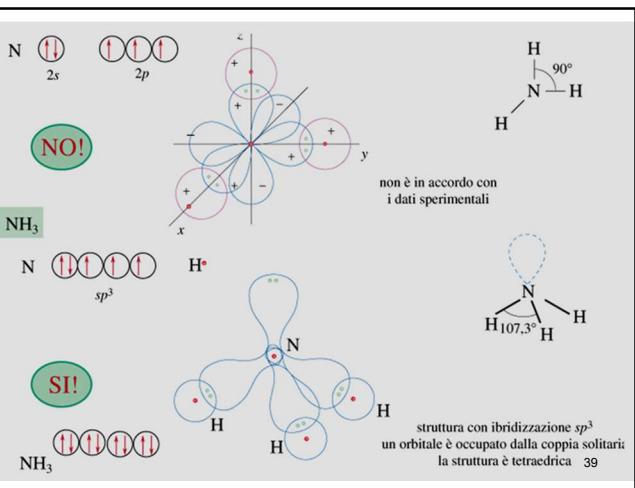
---



---



---




---



---



---



---

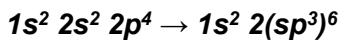


---



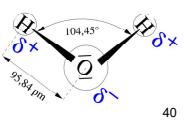
---

Ossigeno: configurazione elettronica



6 elettroni in 4 orbitali  $sp^3$ : 2 orbitali completi con due elettroni ciascuno e due orbitali contenenti un elettrone spaiato. Questo spiega i due legami che l'ossigeno forma nei suoi composti ed anche l'angolo di  $105^\circ$  tra i due legami, tipico di  $H_2O$

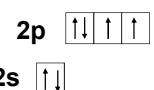
- i due orbitali completi non impegnati nei legami tendono a comprimere gli altri due e distorcono la regolare geometria del tetraedro.



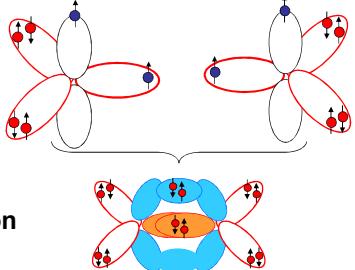
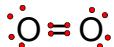
40

**Perché la molecola di ossigeno è paramagnetica ?  
Dove sono gli elettroni spaiati ?**

Config. Elettr.:  $1s^2, 2s^2, 2p^4$



Modello secondo  
la teoria dell'ibridazione ( $sp^2$ )

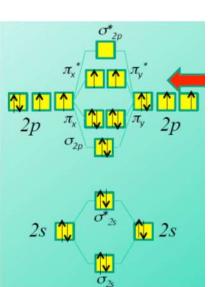


41

La presenza di  
elettroni spaiati non  
è prevista dalla  
formula di Lewis

La molecola di  $O_2$  è attratta da un campo magnetico: quindi è paramagnetica (ha uno o più elettroni spaiati). Se versiamo  $O_2$  liquido tra i poli di un magnete, ci rimane attaccato! Ogni molecola di  $O_2$  si comporta da piccolo magnete

<http://www.youtube.com/watch?v=yJ5ENtillo>



Bilancia di Gouy:  
Serve ad identificare il comportamento paramagnetico delle molecole



42

- L'ibridazione è un processo che richiede energia, in quanto gli orbitali  $p$  si trovano ad un livello energetico leggermente superiore a quello dei corrispondenti orbitali  $s$ , tuttavia questa energia è ampiamente compensata dalla maggiore stabilità dei legami che l'atomo ibridato è in grado di formare.

---

---

---

---

---

---

---